



26

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | |
|---|---|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09D 4/06, C08F 283/12, C08G 77/20, C04B 26/02, 26/32, C08K 3/00 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/51747 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. November 1998 (19.11.98) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/02842 (22) Internationales Anmeldedatum: 13. Mai 1998 (13.05.98) (30) Prioritätsdaten: 197 19 948.8 13. Mai 1997 (13.05.97) DE 197 46 885.3 23. Oktober 1997 (23.10.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN GEM. GMBH [DE/DE]; Gebäude 43a, Im Stadtwald, D-66123 Saarbrücken (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ARPAC, Ertugrul [TR/TR]; Akdeniz Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, PK 510, 07200 Antalya (TR). KRUG, Herbert [DE/US]; 1039 Red Oak Drive, Harrison City, PA 15636 (US). MÜLLER, Peter [DE/DE]; Wäschbachstrasse 18, D-66557 Illingen (DE). OLIVEIRA, Peter, W. [DE/DE]; Bismarckstrasse 8, D-66111 Saarbrücken (DE). SCHMIDT, Helmut [DE/DE]; Im Königsfeld 29, D-66130 Saarbrücken (DE). SEPEUR, Stefan [DE/DE]; Kirchstrasse 22, D-66787 Wadgassen (DE). WERNER, Bettina [DE/DE]; Jahnstrasse 58, D-66125 Dudweiler (DE). (74) Anwalt: BARZ, Peter; Kaiserplatz 2, D-80803 München (DE). | (81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> | |
| | (54) Title: NANOSTRUCTURED MOULDED BODIES AND LAYERS AND METHOD FOR PRODUCING SAME (54) Bezeichnung: NANOSTRUKTURIERTE FORMKÖRPER UND SCHICHTEN SOWIE VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG (57) Abstract The invention relates to nanostructured moulded bodies and layers which are produced by a wet chemical process consisting of the following steps: a) preparation of a flowable mass containing inorganic solid particles whose size is in the nanometre range and which have polymerizable and/or polycondensable organic surface groups; b1) introduction of the mass obtained in step a) into a mould; or b2) application of the mass obtained in step a) onto a substrate; and c) polymerization and/or polycondensation of the surface groups of the solid particles with subsequent formation of a hardened moulded body or a hardened layer. (57) Zusammenfassung Beschrieben werden nanostrukturierte Formkörper und Schichten, die durch ein naßchemisches Verfahren hergestellt werden, das die folgenden Stufen umfaßt: a) Bereitstellung einer nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen mit polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen Oberflächengruppen enthaltenden fließfähigen Masse; b1) Einbringen der Masse von Stufe a) in eine Form; oder b2) Aufbringen der Masse von Stufe a) auf ein Substrat; und c) Polymerisation und/oder Polykondensation der Oberflächengruppen der Feststoffteilchen unter Bildung eines gehärteten Formkörpers oder einer gehärteten Schicht. | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidshan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolci | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | | | | | | |

NANOSTRUKTURIERTE FORMKÖRPER UND SCHICHTEN SOWIE VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft nanostrukturierte Formkörper und Schichten sowie Verfahren zu deren Herstellung. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung nanostrukturierte Formkörper und Schichten, die mit Hilfe eines naßchemischen Verfahrens hergestellt werden.

Nanostrukturierte Werkstoffe sind schon seit längerer Zeit bekannt. Sie werden in der Regel dadurch hergestellt, daß man nanoskalige Teilchen mit Durchmessern im unteren Nanometerbereich durch ein geeignetes Verfahren verdichtet (siehe z.B. H. Gleiter, *Nanocrystalline Materials*, Pergamon Press, Oxford, 1989). Dies geschieht meist unter hohem Druck. Hierbei nutzt man die hohen Diffusionsraten in den Außenbezirken der nanoskaligen Teilchen aus, wobei unter Einwirkung von Druck (und unter Umständen gleichzeitiger Einwirkung von erhöhten Temperaturen) eine Verdichtung zu dichten Körpern stattfindet. Entsprechende naßchemische Verfahren, wie beispielsweise der Sol-Gel-Prozeß, führen in der Regel zu porösen Gelen, da durch die hohe Oberflächenaktivität der Teilchen zwar eine Bindung derselben stattfindet, jedoch ein dichtes Aneinanderreihen der Teilchen und Ausfüllen der Zwischenräume nicht erfolgt. Über derartige Verfahren hergestellte Werkstoffe sind einheitlich, d.h. sie verfügen über Grenzflächenphasen, deren Zusammensetzung sich nicht (wesentlich) von derjenigen der Partikelphase unterscheidet (es kann lediglich zusätzlich die Gasphase der Umgebung anwesend sein).

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß dann, wenn die nanoskaligen Teilchen mit polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen Oberflächengruppen versehen werden und diese Oberflächengruppen polymerisiert und/oder polykondensiert werden, auf naßchemischem Weg nanostrukturierte Werkstoffsysteme zugänglich sind, die den bisher auf trockenem Wege hergestellten Systemen ebenbürtig oder sogar überlegen sind. Insbesondere sind auf diesem Wege auch hochtransparente Materialien zugänglich, da durch die geringen Abstände der Teilchen zueinander (ein bis wenige nm) die Korrelationslängen für die Raleigh-Streuung nicht erreicht werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von nanostrukturierten Formkörpern und Schichten, welches die folgenden Stufen umfaßt:

- a) Bereitstellung einer nanoskalige anorganische Feststoffteilchen mit polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen Oberflächengruppen enthaltenden fließfähigen Masse;
- b1) Einführen der Masse von Stufe a) in eine Form; oder
- b2) Aufbringen der Masse von Stufe a) auf ein Substrat;
- c) Polymerisation und/oder Polykondensation der organischen Oberflächengruppen der anorganischen Feststoffteilchen unter Bildung eines gehärteten Formkörpers oder einer gehärteten Schicht.

In vielen Fällen kann es von Vorteil sein, wenn sich an die obige Stufe c) eine thermische Nachbehandlung, vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 150°C, insbesondere 80 bis 130°C, des gehärteten Formkörpers bzw. der gehärteten Schicht anschließt.

Alternativ oder zusätzlich dazu kann eine (weitere) thermische Verdichtung des Formkörpers bzw. der Schicht bei einer Temperatur von mindestens 250°C, vorzugsweise mindestens 400°C, und insbesondere mindestens 500°C erfolgen. Im Falle einer Schicht auf einem Substrat kann diese thermische Verdichtung selbstverständlich nur durchgeführt werden, wenn das Substratmaterial derartigen hohen Temperaturen ohne Beeinträchtigung standhalten kann, wie dies z.B. bei Glas und vielen Metallen bzw. Metallegierungen (aber auch einigen Kunststoffen) der Fall ist.

In einigen Fällen kann es sich auch empfehlen, eine (weitere) thermische Verdichtung bei Temperaturen im Bereich von 800 bis 1500°C, vorzugsweise 1000 bis 1400°C, durchzuführen.

Allgemein besteht durch eine (Nach-)Behandlung bei Temperaturen von mindestens 350°C die Möglichkeit, die nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen als

mechanisch feste Vorstufe zur Herstellung eines rein anorganischen Festkörpers zu nutzen.

In der vorliegenden Beschreibung und den anhängenden Ansprüchen sollen unter "nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen" solche mit einer mittleren Teilchengröße (einem mittleren Teilchendurchmesser) von nicht mehr als 200 nm, vorzugsweise nicht mehr als 100 nm, und insbesondere nicht mehr als 70 nm gemeint sein. Ein besonders bevorzugter Teilchengrößenbereich liegt bei 5 bis 50 nm.

Die nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen können aus beliebigen Materialien bestehen, vorzugsweise bestehen sie jedoch aus Metallen und insbesondere aus Metallverbindungen wie beispielsweise (gegebenenfalls hydratisierten) Oxiden wie ZnO, CdO, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, CeO₂, SnO₂, Al₂O₃, In₂O₃, La₂O₃, Fe₂O₃, Cu₂O, Ta₂O₅, Nb₂O₅, V₂O₅, MoO₃ oder WO₃; Chalkogeniden wie beispielsweise Sulfiden (z.B. CdS, ZnS, PbS und Ag₂S), Seleniden (z.B. GaSe, CdSe und ZnSe) und Telluriden (z.B. ZnTe oder CdTe), Halogeniden wie AgCl, AgBr, AgI, CuCl, CuBr, CdI₂ und PbI₂; Carbiden wie CdC₂ oder SiC; Arseniden wie AlAs, GaAs und GeAs; Antimoniden wie InSb; Nitriden wie BN, AlN, Si₃N₄ und Ti₃N₄; Phosphiden wie GaP, InP, Zn₃P₂ und Cd₃P₂; Phosphaten, Silikaten, Zirkonaten, Aluminaten, Stannaten und den entsprechenden Mischoxiden (z.B. solchen mit Perowskitstruktur wie BaTiO₃ und PbTiO₃).

Bevorzugt handelt es sich bei den in Stufe a) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen um solche von Oxiden, Sulfiden, Seleniden und Telluriden von Metallen und Mischungen derselben. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden nanoskalige Teilchen von SiO₂, TiO₂, ZrO₂, ZnO, Ta₂O₅, SnO₂ und Al₂O₃ (in allen Modifikationen, insbesondere als Böhmit, AlO(OH)) sowie Mischungen derselben.

Da die erfindungsgemäß einsetzbaren nanoskaligen Teilchen einen breiten Bereich von Brechzahlen abdecken, kann durch geeignete Auswahl dieser nanoskaligen

Teilchen die Brechzahl eines Formkörpers bzw. einer Schicht in bequemer Weise auf den gewünschten Wert eingestellt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten nanoskaligen Feststoffteilchen kann auf übliche Weise erfolgen, z.B. durch Flammpyrolyse, Plasmaverfahren, Gasphasenkondensationsverfahren, Kolloidtechniken, Präzipitationsverfahren, Sol-Gel-Prozesse, kontrollierte Nukleations- und Wachstumsprozesse, MOCVD-Verfahren und (Mikro)emulsionsverfahren. Diese Verfahren sind in der Literatur ausführlich beschrieben. Insbesondere können z.B. Metalle (beispielsweise nach der Reduktion der Fällungsverfahren), keramische oxidische Systeme (durch Präzipitation aus Lösung), aber auch salzartige oder Mehrkomponentensysteme herangezogen werden. Zu den salzartigen oder Mehrkomponentensystemen zählen auch Halbleitersysteme.

Die Herstellung der mit polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen Oberflächengruppen versehenen nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen, die erfindungsgemäß eingesetzt werden, kann prinzipiell auf zwei verschiedenen Wegen durchgeführt werden, nämlich zum einen durch Oberflächenmodifizierung von bereits hergestellten nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen und zum anderen durch Herstellung dieser anorganischen nanoskaligen Feststoffteilchen unter Verwendung von einer oder mehreren Verbindungen, die über derartige polymerisierbare und/oder polykondensierbare Gruppierungen verfügen. Diese beiden Wege werden weiter unten und in den Beispielen näher erläutert.

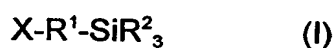
Bei den organischen polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren Oberflächengruppen kann es sich um beliebige, dem Fachmann bekannte Gruppen handeln, die einer radikalischen, kationischen oder anionischen, thermischen oder photochemischen Polymerisation oder einer thermischen oder photochemischen Polykondensation (gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten Initiators bzw. Katalysators) zugänglich sind. Erfindungsgemäß bevorzugt werden Oberflächengruppen, die über eine (Meth)acryl-, Allyl-, Vinyl- oder Epoxygruppe verfügen, wobei (Meth)acryl- und Epoxygruppen besonders bevorzugt werden. Bei den

polykondensationsfähigen Gruppen wären vor allem Hydroxy-, Carboxy- und Aminogruppen zu nennen, mit deren Hilfe Ether-, Ester- und Amidbindungen zwischen den nanoskaligen Teilchen erhalten werden können.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist es auch, daß die an den Oberflächen der nanoskaligen Teilchen vorhandenen organischen Gruppierungen, die die polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren Gruppen umfassen, ein relativ niedriges Molekulargewicht aufweisen. Insbesondere sollte das Molekulargewicht der (rein organischen) Gruppierungen 500 und vorzugsweise 300, besonders bevorzugt 200, nicht übersteigen. Dies schließt selbstverständlich ein deutlich höheres Molekulargewicht der diese Gruppierungen umfassenden Verbindungen (Moleküle) nicht aus (z.B. 1000 und mehr).

Wie bereits oben erwähnt können die polymerisierbaren/polykondensierbaren Oberflächengruppen prinzipiell auf zwei Wegen bereitgestellt werden. Wird eine Oberflächenmodifizierung bereits hergestellter nanoskaliger Teilchen durchgeführt, eignen sich zu diesem Zweck alle (vorzugsweise niedermolekularen) Verbindungen, die zum einen über eine oder mehrere Gruppen verfügen, die mit auf der Oberfläche der nanoskaligen Feststoffteilchen vorhandenen (funktionellen) Gruppen (wie beispielsweise OH-Gruppen im Falle von Oxiden) reagieren oder zumindest wechselwirken können, und zum anderen mindestens eine polymerisierbare/polykondensierbare Gruppe aufweisen. Somit können die entsprechenden Verbindungen z.B. sowohl kovalente als auch ionische (salzartige) oder koordinative (Komplex)-Bindungen zur Oberfläche der nanoskaligen Feststoffteilchen ausbilden, während unter den reinen Wechselwirkungen beispielhaft Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und van der Waals-Wechselwirkungen zu nennen wären. Bevorzugt wird die Ausbildung von kovalenten und/oder koordinativen Bindungen. Konkrete Beispiele für zur Oberflächenmodifizierung der nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen heranziehbare organische Verbindungen sind beispielsweise ungesättigte Carbonsäuren wie Acrylsäure und Methacrylsäure, β -Dicarbonyl-Verbindungen (z.B. β -Diketone oder β -Carbonylcarbonsäuren) mit polymerisierbaren Doppelbindungen, ethylenisch ungesättigte Alkohole und Amine, Epoxide und dergleichen. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt als derartige

Verbindungen werden - insbesondere im Fall von oxidischen Teilchen - hydrolytisch kondensierbare Silane mit mindestens (und vorzugsweise) einem nicht hydrolysierbaren Rest, der über eine polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung oder einen Epoxidring verfügt. Vorzugsweise weisen derartige Silane die allgemeine Formel (I) auf:



worin X für $\text{CH}_2=\text{CR}^3\text{-COO}$, $\text{CH}_2=\text{CH}$ oder Glycidyl- oder Epoxy steht, R^3 Wasserstoff oder Methyl darstellt, R^1 ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, der gegebenenfalls eine oder mehrere Heteroatomgruppierungen (z.B. O, S, NH) enthält, die benachbarte Kohlenstoffatome voneinander trennen, und die Reste R^2 , gleich oder verschieden voneinander, aus Alkoxy-, Aryloxy-, Acyloxy- und Alkylcarbonylgruppen sowie Halogenatomen (insbesondere F, Cl und/oder Br) ausgewählt sind.

Vorzugsweise sind die Gruppen R^2 identisch und ausgewählt aus Halogenatomen, C_{1-4} -Alkoxygruppen (z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und Butoxy), C_{6-10} -Aryloxygruppen (z.B. Phenoxy), C_{1-4} -Acyloxygruppen (z.B. Acetoxy und Propionyloxy) und C_{2-10} -Alkylcarbonylgruppen (z.B. Acetyl).

Besonders bevorzugte Reste R^2 sind C_{1-4} -Alkoxygruppen und insbesondere Methoxy und Ethoxy.

Beim Rest R^1 handelt es sich vorzugsweise um eine Alkylengruppe, insbesondere um eine solche mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethylen, Propylen, Butylen und Hexylen. Wenn X für $\text{CH}_2=\text{CH}$ steht, bedeutet R^1 vorzugsweise Methylen und kann in diesem Fall auch eine bloße Bindung bedeuten.

Vorzugsweise stellt X $\text{CH}_2=\text{CR}^3\text{-COO}$ (wobei R^3 vorzugsweise CH_3 ist) oder Glycidyl- oder Epoxy dar. Dementsprechend sind besonders bevorzugte Silane der allgemeinen Formel (I) (Meth)acryloyloxyalkyltrialkoxysilane wie z.B. 3-Methacryloyloxypropyltri(m)ethoxysilan und Glycidyl- oder Epoxyalkyltrialkoxysilane wie beispielsweise 3-Glycidyl- oder Epoxypropyltri(m)ethoxysilan.

Erfolgt bereits die Herstellung der nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen unter Verwendung einer oder mehrerer Verbindungen, die über polymerisierbare/polykondensierbare Gruppen verfügen, kann von einer nachträglichen Oberflächenmodifizierung abgesehen werden (obwohl diese selbstverständlich als zusätzliche Maßnahme möglich ist).

Die in situ-Herstellung von nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen mit polymerisierbaren/polykondensierbaren Oberflächengruppen sei im folgenden am Beispiel von SiO_2 -Teilchen erläutert. Zu diesem Zweck können die SiO_2 -Teilchen z.B. nach dem Sol-Gel-Prozeß unter Verwendung mindestens eines hydrolytisch polykondensierbaren Silans mit mindestens einer polymerisierbaren/polykondensierbaren Gruppe hergestellt werden. Als derartige Silane eignen sich beispielsweise die oben bereits beschriebenen Silane der allgemeinen Formel (I). Diese Silane werden vorzugsweise entweder allein oder in Kombination mit einem geeigneten Silan der allgemeinen Formel (II)

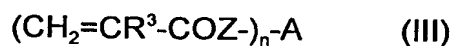


worin R^2 die oben angegebene Bedeutung aufweist, eingesetzt. Bevorzugte Silane der obigen allgemeinen Formel (II) sind Tetramethoxysilan und Tetraethoxysilan.

Selbstverständlich ist es auch möglich, zusätzlich oder alternativ zu den Silanen der allgemeinen Formel (II) andere Silane einzusetzen, z.B. solche, die über eine (nicht-hydrolysierbare) Kohlenwasserstoffgruppe ohne jegliche funktionelle Gruppe verfügen, wie beispielsweise Methyl- oder Phenyltrialkoxysilane. Insbesondere dann, wenn eine leicht zu reinigende (easy to clean) Oberfläche des Formkörpers oder der Schicht gewünscht wird, kann es empfehlenswert sein, neben den Silanen der allgemeinen Formel (I) und gegebenenfalls der allgemeinen Formel (II) eine gewisse Menge (z.B. bis zu 60 und insbesondere bis zu 50 Molprozent auf der Basis aller eingesetzten Silane) Silane mit fluorhaltigen (nicht-hydrolysierbaren) Resten, insbesondere Kohlenwasserstoffresten, zu verwenden. Besonders bevorzugt sind hierbei Silane der obigen Formel (I), in denen R^2 wie oben definiert ist, R^1 eine Ethylengruppe darstellt und X für eine Perfluoralkylgruppe mit 2 bis 12, vorzugsweise 4 bis 8, Kohlenstoffatomen steht. Weitere zu diesem Zweck einsetzbare Silane sind z.B. solche mit (per)fluorierten Aryl- (insbesondere Phenyl)gruppen.

Selbstverständlich können derartige fluorierte Silane auch zur Oberflächenmodifizierung von bereits fertigen nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen verwendet werden.

Das in Stufe a) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzte Material liegt in Form einer noch fließfähigen Masse (Suspension) vor. Der flüssige Bestandteil dieser Masse setzt sich, zum Beispiel aus Wasser und/oder (vorzugsweise mit Wasser mischbarem) organischen Lösungsmittel und/oder Verbindungen, die im Zuge der Herstellung der nanoskaligen Teilchen oder deren Oberflächenmodifizierung eingesetzt oder erzeugt wurden (z.B. Alkoholen im Falle von Alkoxysilanen), zusammen. Gegebenenfalls zusätzlich eingesetzte geeignete organische Lösungsmittel sind zum Beispiel Alkohole, Ether, Ketone, Ester, Amide und dergleichen. Ein (zusätzlicher) Bestandteil der fließfähigen Masse kann beispielsweise aber auch mindestens eine monomere oder oligomere Spezies sein, die über mindestens eine Gruppe verfügt, die mit den an der Oberfläche der nanoskaligen Teilchen vorhandenen polymerisierbaren/polykondensierbaren Gruppen reagieren (polymerisieren bzw. polykondensieren) kann. Als derartige Spezies seien z.B. Monomere mit einer polymerisierbaren Doppelbindung wie beispielsweise Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Styrol, Vinylacetat und Vinylchlorid genannt. Als (bevorzugt eingesetzte) monomere Verbindungen mit mehr als einer polymerisierbaren Bindung seien insbesondere solche der allgemeinen Formel (III) genannt:



worin

$n = 2, 3$ oder 4 , vorzugsweise 2 oder 3 und insbesondere 2 ;

$Z = \text{O}$ oder NH , vorzugsweise O ;

$\text{R}^3 = \text{H}, \text{CH}_3$;

$\text{A} = n$ -wertiger Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 30 , insbesondere 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, der eine oder mehrere Heteroatomgruppierungen aufweisen kann, die sich jeweils zwischen zwei benachbarten Kohlenstoffatomen befinden (Beispiele für derartige Heteroatomgruppierungen sind O , S , NH , NR ($\text{R} =$ Kohlenwasserstoffrest), vorzugsweise O).

Weiter kann der Kohlenwasserstoffrest A einen oder mehrere Substituenten tragen, die vorzugsweise ausgewählt sind aus Halogen (insbesondere F, Cl und/oder Br), Alkoxy (insbesondere C₁₋₄-Alkoxy), Hydroxy, gegebenenfalls substituiertem Amino, NO₂, OCOR⁵, COR⁵ (R⁵ = C₁₋₆-Alkyl oder Phenyl). Vorzugsweise ist der Rest A jedoch unsubstituiert oder mit Halogen und/oder Hydroxy substituiert.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist A von einem aliphatischen Diol, einem Alkylenglycol, einem Polyalkylenglycol oder einem gegebenenfalls alkoxylierten (z.B. ethoxylierten) Bisphenol (z.B. Bisphenol A) abgeleitet.

Weitere einsetzbare Verbindungen mit mehr als einer Doppelbindung sind zum Beispiel Allyl(meth)acrylat, Divinylbenzol und Diallylphthalat. Ebenso kann zum Beispiel eine Verbindung mit 2 oder mehr Epoxygruppen verwendet werden (im Fall der Verwendung von Epoxid-haltigen Oberflächengruppen), z.B. Bisphenol A-diglycidylether oder auch ein (oligomeres) Vorkondensat eines Epoxidgruppen-haltigen hydrolysierbaren Silans (z.B. Glycidoxypropyltrimethoxysilan).

Wenn zusätzliche monomere Verbindungen mit polymerisierbaren/polykondensierbaren Gruppen eingesetzt werden, macht deren Anteil vorzugsweise nicht mehr als 40 Gewichts-%, insbesondere nicht mehr als 30 und besonders bevorzugt nicht mehr als 15 Gewichts-% des Gesamt-Feststoffgehalts der fließfähigen Masse von Stufe a) aus.

In Stufe b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die fließfähige Masse von Stufe a) entweder in eine geeignete Form eingebracht, um einen Formkörper herzustellen, oder auf ein gewünschtes Substrat aufgebracht, um das Substrat ganz oder teilweise zu beschichten. Die für diesen Zweck geeigneten Beschichtungsverfahren sind die herkömmlichen und dem Fachmann bekannten. Beispiele hierfür sind Tauchen, Sprühen, Rakeln, Streichen, Bürsten, Schleudern usw.

Vor dem Einbringen in die Form bzw. dem Aufbringen auf das Substrat kann die fließfähige Masse zum Beispiel durch Zugabe von Lösungsmittel oder Verdampfung von flüchtigen Bestandteilen (insbesondere bereits vorhandenem Lösungsmittel) auf eine geeignete Viskosität eingestellt werden.

Für die Beschichtung mit der fließfähigen Masse von Stufe a) des erfindungsgemäßen Verfahrens eignen sich Substrate aus beliebigen Materialien, insbesondere aus Kunststoffen, Metall und Glas. Diese Substratmaterialien können vor der Aufbringung der fließfähigen Masse gegebenenfalls einer Oberflächenbehandlung unterzogen werden (z.B. Entfettung, Aufräumen, Corona-Entladung, Behandlung mit einem Primer etc.). Insbesondere im Falle der Beschichtung von Kunststoffsubstraten kann eine geeignete Haftung durch Zusatz einer geeigneten monomeren polymerisierbaren Verbindung und/oder gemäß der unten näher beschriebenen bevorzugten Ausführungsform bereitgestellt werden.

Unter den erfindungsgemäß beschichtbaren Metallsubstraten seien als Beispiele Metalle wie beispielsweise Aluminium, Kupfer, Zink, Nickel und Chrom und Metallegierungen wie (Edel)stahl, Messing und Bronze genannt. Geeignete Kunststoffsubstrate sind beispielsweise solche aus Polycarbonat, Polyestern, Polyamiden, Polystyrol, Poly(meth)acrylaten (z.B. Polymethylmethacrylat), PVC, Polyolefinen (wie Polyethylen und Polypropylen), Kautschuken (ABS, NBS usw.) und Polyphenylensulfid, um nur die wichtigsten zu nennen.

In Stufe c) der erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Polymerisation und/oder Polykondensation der polymerisierbaren/polykondensierbaren Oberflächengruppen der nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen (und gegebenenfalls der polymerisierbaren/polykondensierbaren Gruppen der zusätzlich eingesetzten monomeren oder oligomeren Spezies) durchgeführt. Diese Polymerisation/Polykondensation kann auf die dem Fachmann geläufige Art und Weise durchgeführt werden. Beispiele für geeignete Verfahren sind thermisch, photochemisch (z.B. mit UV-Strahlung), Elektronenstrahl-Härtung, Laserhärtung, Raumtemperaturhärtung usw. Gegebenenfalls erfolgt eine derartige Polymerisation/Polykondensation in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators bzw. Starters (Initiators), der der

fließfähigen Masse von Stufe a) spätestens unmittelbar vor deren Einbringen in die Form bzw. Aufbringen auf das Substrat zugesetzt wird.

Als Starter/Startersysteme kommen alle geläufigen und dem Fachmann bekannten Starter/Startsysteme in Frage, einschließlich radikalischer Photostarter, radikalischer Thermostarter, kationischer Photostarter, kationischer Thermostarter und beliebiger Kombinationen derselben.

Konkrete Beispiele für einsetzbare radikalische Photostarter sind Irgacure® 184 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon), Irgacure® 500 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon, Benzophenon) und andere von der Firma Ciba-Geigy erhältliche Photoinitiatoren vom Irgacure®-Typ; Darocur® 1173, 1116, 1398, 1174 und 1020 (erhältlich von der Firma Merck); Benzophenon, 2-Chlorthioxanthon, 2-Methylthioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, Benzoin, 4,4'-Dimethoxybenzoin, Benzoinethylether, Benzoinisopropylether, Benzildimethylketal, 1,1,1-Trichloracetophenon, Diethoxyacetophenon und Dibenzosuberone.

Beispiele für radikalische Thermostarter sind u.a. organische Peroxide in Form von Diacylperoxiden, Peroxydicarbonaten, Alkylperestern, Alkylperoxiden, Perketalen, Ketonperoxiden und Alkylhydroperoxiden sowie Azo-Verbindungen. Als konkrete Beispiele wären hier insbesondere Dibenzoylperoxid, tert-Butylperbenzoat und Azobisisobutyronitril zu nennen.

Ein Beispiel für einen kationischen Photostarter ist Cyracure® UVI-6974, während ein bevorzugter kationischer Thermostarter 1-Methylimidazol ist.

Diese Starter werden in den üblichen, dem Fachmann bekannten Mengen (vorzugsweise 0,01 - 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 - 2 Gew.-%, bezogen auf den Gesamt-Feststoffgehalt der fließfähigen Masse von Stufe a)) eingesetzt. Selbstverständlich kann unter bestimmten Umständen ganz auf den Starter verzichtet werden, wie z.B. im Fall von Elektronenstrahl- oder Laserhärtung.

Die Polymerisation/Polykondensation von Stufe c) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt vorzugsweise thermisch oder durch Bestrahlung (insbesondere mit UV-Licht). Besonders bevorzugt ist eine photochemische Polymerisation/Polykondensation bzw. eine Kombination aus thermischer und photochemischer Polymerisation/Polykondensation.

Der Polymerisation/Polykondensation vorangehen kann eine Entfernung von weiteren flüchtigen, nicht-polymerisierbaren/nicht-polykondensierbaren Verbindungen aus der in der Form bzw. auf dem Substrat befindlichen Masse. Diese Entfernung von flüchtigen Bestandteilen kann aber auch bzw. zusätzlich auf der Stufe der Polymerisation/Polykondensation oder danach erfolgen.

Im folgenden soll ein typisches erfindungsgemäßes Verfahren, das zu transparenten Formkörpern führen kann, beispielhaft skizziert werden, wobei die angegebenen Wertebereiche und Vorgehensweisen unabhängig von den konkret eingesetzten Materialien allgemeine Gültigkeit besitzen.

Nanoskalige Teilchen aus beispielsweise SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 oder anderen oxidischen oder sulfidischen Materialien (Teilchengröße 30 bis 100 nm, vorzugsweise 40 bis 70 nm) werden in einem Lösungsmittel (beispielsweise in einem niederen Alkohol wie Methanol, Ethanol, Propanol) in einer Konzentration von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, dispergiert und mit einem Oberflächenmodifizierungsmittel mit polymerisierbaren/polykondensierbaren Gruppen in einer Menge von vorzugsweise 2 bis 25 Gew.-%, insbesondere 4 bis 15 Gew.-% (bezogen auf den Gesamt-Feststoffgehalt), versetzt. Die Oberflächenmodifizierung kann im Fall der Verwendung von beispielsweise Silanen durch mehrstündiges Rühren bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Gegebenenfalls kann anschließend noch ein monomeres oder oligomeres Material mit polymerisierbaren/polykondensierbaren Gruppen, das mit dem Oberflächenmodifizierungsmittel bzw. den Oberflächengruppen kompatibel ist, in einer Menge von beispielsweise bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 15 Gew.-%, (bezogen auf den Gesamt-Feststoffgehalt) zugegeben werden. Nach Zugabe eines oder mehrerer geeigneter Starter (jeweils in einer Menge von beispielsweise 0,01 bis 1 Gew.-%,

vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf den Gesamt-Feststoffgehalt) wird das Lösungsmittel teilweise entfernt (vorzugsweise zu 50 bis 98, insbesondere 75 bis 95%). Die noch fließfähige Masse wird dann in die gewünschte Form gegeben, woran sich die Entfernung des restlichen Lösungsmittels anschließt. Anschließend wird eine erste Härtung durchgeführt. Zur Verminderung der Reaktionszeiten wird vorzugsweise eine Photopolymerisation eingesetzt; hierbei sind beliebige Lichtquellen, insbesondere UV-Licht emittierende Quellen, anwendbar (z.B. Quecksilberdampflampen, Xenonlampen, Laserlicht usw.). Die Aushärtung mit Laserlicht erlaubt eine Anwendung für das sogenannte "Rapid Prototyping". Nach einer thermischen Nachhärtung zur weiteren Verdichtung der Struktur (z.B. 0,5 - 4 Stunden bei 70 bis 150°C, vorzugsweise 1 - 2 Stunden bei 80 bis 100°C) wird ein Grünkörper erhalten. Dieser Grünkörper kann z.B. innerhalb von 2 bis 10 Stunden, vorzugsweise 3 bis 5 Stunden, auf eine Temperatur von z.B. 500°C aufgeheizt und beispielsweise 2 bis 10 Stunden (vorzugsweise 3 - 5 Stunden) bei dieser Temperatur gehalten werden. Dieser Schritt führt in den meisten Fällen zum vollständigen Verlust der organischen (kohlenstoffhaltigen) Gruppierungen im Formkörper. Zur endgültigen Verdichtung kann der Formkörper dann innerhalb von z.B. 2 bis 10 Stunden (vorzugsweise 3 - 5 Stunden) auf eine Temperatur von beispielsweise 1400°C aufgeheizt und zum Beispiel 1 bis 5 Stunden (vorzugsweise 2 - 3 Stunden) bei dieser Temperatur gehalten werden. So kann ein farbloser, transparenter, rein anorganischer Formkörper erhalten werden.

Zur Schichtherstellung kann beispielsweise so vorgegangen werden, daß hydrolysierbare Silane mit polymerisierbaren/polykondensierbaren Gruppen in einer Konzentration von vorzugsweise nicht mehr als 100 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 75 Gew.-% (bezogen auf Nanopartikel), zu Solen mit beispielsweise oxidischen oder sulfidischen Nanopartikeln gegeben werden. Nach Viskositätseinstellung durch Zugabe bzw. Entfernung von Lösungsmittel (z.B. Alkohol) und nach Zugabe eines Photoinitiators (z.B. in einer Konzentration von 5 Gew.-% bezogen auf das eingesetzte Silan) führt eine Aushärtung der Schicht auf dem gewählten Substrat mit vorzugsweise UV-Licht zu transparenten, rißfreien und homogenen Schichten. Eine thermische Nachbehandlung bei beispielsweise 60 bis 100°C führt in der Regel zu einer signifikanten Verbesserung der

Schichteigenschaften, ist jedoch nicht unabdingbar. Die so hergestellten Schichten weisen eine gute Abriebbeständigkeit auf. Da bei diesem Verfahren die thermische Nachbehandlung bei relativ niedrigen Temperaturen durchführbar ist, können auch Substrate mit geringer thermischer Stabilität problemlos eingesetzt werden. Wie bereits oben erwähnt, besteht durch Variation der Menge und Art des eingesetzten Silans und durch die Zugabe eines zusätzlichen organischen Monomers (Methacrylate, Acrylate usw.) in geringen Konzentrationen (beispielsweise < 5 Gew.-%) die Möglichkeit, die Hafteigenschaften der Schicht an das Substrat anzupassen, so daß z.B. Glas und Kunststoffe gleichermaßen beschichtet werden können. Weiter führt die Mitverwendung der oben erwähnten fluorierten Silane bei der Oberflächenmodifizierung zu easy-to-clean-Schichten auf den entsprechenden Substraten bzw. einer Erniedrigung der Oberflächenenergie, während der Zusatz von z.B. Tensiden die Oberflächenenergie erhöhen kann.

Besonders für die Beschichtung von Kunststoffsubstraten wird gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung so vorgegangen, daß man Nanopartikel (insbesondere solche von AlOOH , ZrO_2 , TiO_2 und dergleichen) in relativ hoher Konzentration (in der Regel mindestens 15 und vorzugsweise mindestens 20 Gew.-% bzw. mindestens 7 bzw. 10 Vol.-%, mit bevorzugten Obergrenzen bei 80 Gew.-%, insbesondere 60 Gew.-%, bzw. 40 Vol.-%, insbesondere 25 Vol.-%) in einem flüssigen System dispergiert, das als wesentlichen Bestandteil mindestens ein hydrolysierbares Silan mit polymerisierbarer/polykondensierbarer Gruppe (z.B. ein solches der obigen allgemeinen Formel (I)) umfaßt, und anschließend eine (übliche) Vorhydrolyse des Silans durchführt. Neben dem Silan mit polymerisierbarer/polykondensierbarer Gruppe können gegebenenfalls noch andere hydrolysierbare Komponenten vorliegen, insbesondere andere (gegebenenfalls fluorierte) Silane (z.B. solche der obigen allgemeinen Formel (II)) und/oder hydrolysierbare Verbindungen (z.B. Alkoxide, Halogenide) von Haupt- und Nebengruppenmetallen (z.B. Al, Ti, Zr). Nach der Vorhydrolyse können weitere Spezies mit mehr als einer (vorzugsweise zwei) copolymerisierbaren/copolykondensierbaren Gruppen (insbesondere solche der obigen allgemeinen Formel (III), vorzugsweise in Mengen von bis zu 40, insbesondere bis zu 30 und besonders bevorzugt bis zu 15 Gew.-%) zugegeben werden. Als polymerisierbare Gruppen

werden (Meth)acrylatgruppen besonders bevorzugt. Vor dem Auftragen auf ein Kunststoffsubstrat kann diesem System noch ein Lösungsmittel (z.B. ein Alkohol) zur Viskositätseinstellung zugesetzt werden, ebenso wie übliche Lackadditive (siehe unten). Obwohl der resultierende Lack thermisch gehärtet werden kann (vorzugsweise nach Zugabe eines entsprechenden Thermostarters), wurde überraschenderweise gefunden, daß bei Verwendung eines Photoinitiators (vorzugsweise in den oben angegebenen üblichen Mengen) auch eine (alleinige) photochemische Härtung (vorzugsweise mit UV-Licht) zu einer hochkratzfesten, transparenten Schicht führt, die zudem auf den meisten Kunststoffsubstraten ohne Vorbehandlung der Oberflächen derselben gut haftet (z.B. im Fall von Polycarbonaten, Polystyrol, Poly(meth)acrylat usw.).

Selbstverständlich können der entsprechenden Beschichtungszusammensetzung auch Farbstoffe, Pigmente, Mattierungsmittel etc. zugesetzt werden, wenn eine gefärbte bzw. nicht transparente Schicht gewünscht wird. Beispiele für weitere übliche Zusätze für Zusammensetzungen der beschriebenen Art sind Fließadditive, UV-Absorptionsmittel, Antioxidationsmittel (z.B. HALS), Antistatika, Tenside (für hydrophile Oberflächen) und fluoridierte Verbindungen (für hydrophobe/oleophobe Oberflächen).

Ein zusätzlicher Vorteil der soeben beschriebenen Vorgehensweise besteht darin, daß, da vorzugsweise ohne separat zugegebenes Lösungsmittel gearbeitet wird (außer zum Zwecke der Viskositätseinstellung nach der Vorhydrolyse), ein im Stand der Technik oft beschriebener Lösungsmittelaustausch vor der Applizierung nicht erforderlich ist.

Die erfindungsgemäß zugänglichen Formkörper eignen sich für eine Vielzahl von Anwendungen. Lediglich beispielhaft seien in diesem Zusammenhang die folgenden Anwendungsgebiete genannt: Rapid Prototyping, z.B. in der Medizintechnik (für Prothesen, Organsimulation), Prototyping im Automobilbereich (Designmodelle, Motorbauteile usw.), optische Bauteile, Werkzeugentwicklung, Prüfverfahrensentwicklung.

Im Falle der erfindungsgemäßen Schichten wären allgemein Kratzfestbeschichtungen mit funktionellen Eigenschaften (Antireflex, Korrosionsschutz, Hydrophilie, Hydrophobie, antistatische Schichten) zu nennen. Beschichtbare Materialien schließen solche aus transparenten und nicht-transparenten Kunststoffen, Glas, Metallen, Stein, Holz, Papier und Textilien ein, sind jedoch nicht darauf beschränkt.

Insbesondere eignen sich die vorliegenden Beschichtungszusammensetzungen für die Beschichtung von Bauwerken und Teilen davon; Fortbewegungs- und Transportmitteln und Teilen davon; Arbeitsgerätschaften, Vorrichtungen und Maschinen für gewerbliche bzw. industrielle Zwecke und Forschung sowie Teilen davon; Haushaltsgegenständen und Arbeitsgerätschaften für den Haushalt sowie Teilen davon; Ausrüstung, Geräten und Hilfsmitteln für Spiel, Sport und Freizeit und Teilen davon; sowie Geräten, Hilfsmitteln und Vorrichtung für medizinische Zwecke und Kranke. Auch zur Herstellung von Interferenzschichten sind diese Zusammensetzungen sehr gut geeignet. Konkrete Beispiele für beschichtungsfähige Materialien bzw. Gegenstände werden im folgenden angegeben:

Bauwerke (insbesondere Gebäude) und Teile davon:

Innen- und Außenfassaden von Gebäuden, Fußböden und Treppen aus Naturstein, Beton usw., Fußbodenbeläge aus Kunststoff, Teppichböden und Teppiche, Fußbodenleisten (Scheuerleisten), Fenster (insbesondere Fensterrahmen, Fensterbänke, Verglasungen aus Glas oder Kunststoff und Fenstergriffe), Jalousien, Rollos, Türen, Türgriffe, Armaturen in Küche, Bad und WC, Duschkabinen, Sanitärzellen, WC-Kabinen, Rohre, Heizkörper, Spiegel, Lichtschalter, Wand- und Bodenkacheln, Beleuchtung, Briefkästen, Dachziegel, Regenrinnen, Antennen, Satellitenschüsseln, Handläufe von Geländern und Rolltreppen, Architekturverglasung, Sonnenkollektoren, Wintergärten, Wände von Aufzügen; Denkmäler, Skulpturen und allgemein Kunstwerke aus Naturstein (z.B. Granit, Marmor), Metall etc., insbesondere auch solche, die im Freien aufgestellt sind.

Fortbewegungs- und Transportmittel (z.B. Pkw, Lkw, Omnibus, Motorrad, Moped, Fahrrad, Eisenbahn, Straßenbahn, Schiff und Flugzeug) und Teile davon:

Scheinwerfer, Innen- und Außenspiegel, Windschutzscheiben, Heckscheiben, Seitenscheiben, Schutzbleche von Fahrrädern und Motorrädern, Kunststoffvisiere von Motorrädern, Instrumente von Motorrädern, Sitze, Sättel, Türgriffe, Lenkräder, Reifenfelgen, Tankstutzen (insbesondere für Diesel), Nummernschilder, Gepäckträger, Dachcontainer für Pkws sowie Cockpits.

Arbeitsgerätschaften, Vorrichtungen und Maschinen für gewerbliche bzw. industrielle Zwecke und Forschung sowie Teile davon:

Formen (z.B. Gießformen, insbesondere aus Metall), Schütttrichter, Einfüllanlagen, Extruder, Wasserräder, Walzen, Transportbänder, Druckmaschinen, Siebdruckschablonen, Abfüllmaschinen, (Maschinen-)Gehäuse, Spritzgußteile, Bohrköpfe, Turbinen, Rohre (innen und außen), Pumpen, Sägeblätter, Abdeckungen (z.B. für Waagen), Tastaturen, Schalter, Knöpfe, Kugellager, Wellen, Schrauben, Displays, Solarzellen, Solaranlagen, Werkzeuge, Werkzeuggriffe, Flüssigkeitsbehälter, Isolatoren, Kapillaren, Linsen, Laboreinrichtungen (z.B. Chromatographiesäulen und Abzüge) und Computer (insbesondere Gehäuse und Monitorscheiben).

Haushaltsgegenstände und Arbeitsgerätschaften für den Haushalt sowie Teile davon:

Möbelfurniere, Möbelleisten, Mülleimer, WC-Bürsten, Tischdecken, Geschirr (z.B. aus Porzellan und Steingut), Glaswaren, Bestecke (z.B. Messer), Tablett, Pfannen, Töpfe, Backformen, Kochutensilien (z.B. Kochlöffel, Raspeln, Knoblauchpressen usw.), Kochmulden, Heizplatten, Backöfen (innen und außen), Blumenvasen, Abdeckungen von Wanduhren, TV-Geräte (insbesondere Bildschirme), Stereoanlagen, Gehäuse von (elektrischen) Haushaltsgeräten, Bildverglasungen, Christbaumkugeln, Tapeten, Lampen und Leuchten, Polstermöbel, Gegenstände aus Leder.

Ausrüstung, Geräte und Hilfsmittel für Spiel, Sport und Freizeit:

Gartenmöbel, Gartengeräte, Gewächshäuser (insbesondere Verglasungen), Werkzeuge, Spielplatzgeräte (z.B. Rutschen), Bälle, Luftmatratzen, Tennisschläger, Tischtennisschläger, Tischtennisplatten, Skis, Snowboards, Surfboards, Golfschläger, Hanteln, Sitzgelegenheiten in Parks, auf Spielplätzen usw., Motorradkleidung, Motorradhelme, Skianzüge, Skistiefel, Skibrillen, Sturzhelme für Skifahrer, Taucherkleidung und Taucherbrillen.

Geräte, Hilfsmittel und Vorrichtungen für medizinische Zwecke und Kranke:

Prothesen (insbesondere für Gliedmaßen), Implantate, Katheter, künstliche Darmausgänge, Zahnsparren, Zahnersatz, Brillen (Gläser und Gestelle), medizinische Bestecke (für Operationen und Zahnbehandlungen), Gipsverbände, Fieberthermometer und Rollstühle sowie ganz allgemein Krankenhauseinrichtungen.

Neben den obigen Gegenständen können natürlich auch andere Gegenstände und Teile davon vorteilhaft mit den obigen Beschichtungszusammensetzungen beschichtet werden, wie z.B. Schmuck, Münzen, Kunstwerke (z.B. Gemälde), Bucheinbände, Grabsteine, Urnen, Schilder (z.B. Verkehrsschilder), Leuchtreklamen, Ampelanlagen, CDs, Schlechtwetterkleidung, Textilien, Postkästen, Telefonhäuschen, Wartehäuschen für öffentliche Verkehrsmittel, Schutzbrillen, Schutzhelme, Folien (z.B. für die Verpackung von Lebensmitteln), Telefonapparate, Dichtungen für Wasserhähne, ganz allgemein alle Gegenstände, die aus Gummi hergestellt sind, Flaschen, licht-, wärme- oder druckempfindliche Aufzeichnungsmaterialien (vor oder nach der Aufzeichnung, z.B. Photos) und Kirchenfenster.

Hinsichtlich der oben erwähnten Interferenzschichten seien als beispielhafte Anwendungen genannt:

Optische Filter: Antireflex- und Reflexfilter im Bereich der Brillenindustrie, Displays, Bildschirme, Halbleiterlaser, Mikrolinsen-Beschichtung, Solarzellen, "Damage-Resistant"-Laserschichten.

Holographische Schichten: Lichtlenksysteme, Informationsspeicherung, Laserkoppler, Wellenleiter, Dekoration und Architektur.

Prägbare Schichten: Entspiegelungssysteme, Fokussierung in Detektorfeldern, Beleuchtung von Flachbildschirmen, Bildgebung in Fotokopierern, Faseroptiken (Lichteinkopplung).

Lithographie: Herstellung von mikrooptischen Elementen wie Wellenleitern, Gittern, Pinholes, Beugungsgittern (Punktgittern) sowie im Bereich Displaytechnik, Faserchipkopplung und abbildende Optik.

Ausbrennbare Schichten: Farbfilter auf Metallen, Interferenzfilter auf Glas wie z.B. Bandpaßfilter, Antireflexionsfilter, Absorptionsfilter und Strahlteiler.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der vorliegenden Erfindung.

Beispiel 1: Herstellung eines transparenten organikfreien SiO₂-Formkörpers

SiO₂-Teilchen (OX-50, Primärteilchengröße 40 nm) werden in einer Konzentration von 10 Gew.-% unter Rühren und Ultraschall etwa 30 Minuten in Isopropanol dispergiert. Darauf wird 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS) in einer Menge von 6 Gew.-%, bezogen auf den SiO₂-Gehalt, langsam unter Rühren zugegeben. Durch 3-stündiges Rühren bei 50°C wird eine Silanisierung der SiO₂-Teilchen erreicht. Darauf werden 6 Gew.-% (bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt) Tetraethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA) zugegeben und es wird weitere 15 Minuten gerührt. Als Photostarter für die UV-Polymerisation werden schließlich 2 Mol-% Irgacure® 184 (Ciba-Geigy) pro Mol Doppelbindung zugesetzt. Darauf wird das Lösungsmittel unter Vakuum teilweise abdestilliert (vollständiges Abdestillieren des Alkohols führt zur Gelbildung, so daß keine fließfähige bzw. gießfähige Suspension mehr erhalten werden kann). Die so erhaltene Suspension kann direkt zur Herstellung von Bulkmaterialien durch Photopolymerisation dienen.

Hierzu wird das SiO_2 /MPTS/TEGDMA-System in eine Polyethylen-Form gegossen. Zur Entgasung wird das viskose Sol wiederum unter Vakuum (100 mbar) 1 Stunde lang bei 25°C behandelt. Zur Vernetzung des organischen Anteils wird ein UV/IR-Kombitrockner (Firma Beltron) verwendet. Die Leistung der Quecksilberdampflampen beträgt jeweils 400 mW/m^2 . Die komplette Photopolymerisation eines Bulks von 5 mm Dicke wird durch eine Bestrahlungsmenge von 240 J/cm^2 erreicht. Nach der Photopolymerisation liegt ein formstabiler Körper vor. Durch Ofenbehandlung bei 80°C wird innerhalb einer Stunde eine rißfreie Trocknung des photopolymerisierten Bulks durchgeführt. Dadurch erhält man einen lösungsmittelfreien und bindemittelhaltigen SiO_2 -Formkörper, der einem keramischen Grünkörper entspricht. Um den restlichen organischen Anteil auszubrennen, wird die Temperatur des Ofens innerhalb von 3 Stunden von 80°C auf 500°C erhöht, worauf die letztgenannte Temperatur noch 3 Stunden beibehalten wird. So erhält man einen porösen SiO_2 -Bulk, der, wie aus IR-spektroskopischen Untersuchungen geschlossen werden kann, von organischen Gruppen frei ist. Schließlich wird die Temperatur innerhalb von 3 Stunden von 500°C auf 1400°C erhöht und die letztgenannte Temperatur wird dann noch 2 Stunden lang gehalten. So erhält man schließlich einen transparenten Formkörper.

Beispiel 2: Herstellung eines organikfreien transparenten ZrO_2 -Formkörpers

Nanoskalige Zirkonoxidteilchen ("TOSOH-Zirconia TZ-8Y" mit einer Primärteilchengröße von 90 nm) werden unter Rühren und Ultraschall in Isopropanol dispergiert. Zur Oberflächenmodifizierung werden der Suspension 3,2 Gew.-% (bezogen auf den ZrO_2 -Gehalt) MPTS unter Rühren zugegeben. Nach 3-stündigem Rühren bei 50°C ist eine Silanisierung der ZrO_2 -Teilchen erreicht. Darauf werden 3,2 Gew.-% (bezogen auf den ZrO_2 -Gehalt) TEGDMA zugegeben und es wird weitere 15 Minuten bei 20°C gerührt. Als Photostarter werden dann 3 Mol-% Irgacure® 184 pro Mol Doppelbindung zugegeben. Daran schließt sich eine teilweise Entfernung des Lösungsmittels unter Vakuum an. Die so erhaltene, noch fließfähige Suspension dient direkt zur Herstellung von Bulkmaterialien durch Photopolymerisation. Um einen Formkörper mit einer Dicke von 5 mm zu erhalten, wird eine Leistung von 350 J/cm^2 eingesetzt.

Durch Ofenbehandlung des photopolymerisierten Formkörpers bei 80°C wird innerhalb von 30 Minuten eine rißfreie Trocknung des photopolymerisierten Bulks erreicht. Dadurch erhält man einen lösungsmittelfreien und bindemittelhaltigen ZrO_2 -Bulk, der einem keramischen Grünkörper entspricht. Um den restlichen Kohlenstoffanteil auszubrennen, wird die Temperatur des Ofens innerhalb von 3 Stunden von 80°C auf 450°C erhöht und 3 Stunden bei der letztgenannten Temperatur gehalten. Man erhält so einen porösen ZrO_2 -Bulk, der frei von organischen Gruppen ist. Schließlich wird die Temperatur innerhalb von 3 Stunden von 450°C auf 1400°C erhöht und 4 Stunden beim letztgenannten Wert gehalten. Der dadurch erhaltene gesinterte Formkörper ist transluzent bis opak.

Beispiel 3: Synthese eines Sols zur Herstellung von Schichten mit hohem Brechwert

86,861 g TiO_2 -Sol (3,5 Gew.-% TiO_2 in Isopropanol; Teilchengröße: 5 nm) werden mit 1,989 g Phosphorsäuretributylester versetzt und 1 Stunde gerührt. Das Sol wird anschließend bei 100°C tropfenweise mit einer Lösung von 1,2 g destilliertem γ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (GPTS) in 100 g 2-Isopropoxyethanol versetzt. Nach 1-stündigem Rühren wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und es werden 0,8775 g hydrolysiertes GPTS (hergestellt durch Versetzen von 23,63 g destilliertem GPTS mit 2,70 g 0,1 N HCl und 24-stündigem Rühren sowie anschließendem Abdestillieren von niedermolekularen Reaktionsprodukten bei 3 mbar) zugegeben. Nach 15-minütigem Rühren wird der Ansatz unter Vakuum (3 mbar) destilliert und anschließend mit 120 g 2-Isopropoxyethanol verdünnt. So wird ein transparentes, agglomeratfreies Sol erhalten.

Beispiel 4: Synthese eines Sols zur Herstellung von Schichten mit niedrigem Brechwert

Eine Mischung aus 23,63 g GPTS (destilliert) und 12,45 g Tetraethoxysilan (TEOS) wird zwecks Hydrolyse und Kondensation mit 2,88 g 0,1 N HCl versetzt. Die resultierende Reaktionsmischung wird anschließend 24 Stunden bei 20°C gerührt und dann einer Vakuumdestillation (bei 3 mbar) zwecks Entfernung

niedermolekularer Bestandteile unterzogen. Abschließend wird das verbliebene Reaktionsprodukt mit 50 g Isopropoxyethanol als Lösungsmittel verdünnt.

Beispiel 5: Synthese eines Sols zur Herstellung von Schichten mit niedrigem Brechwert und zusätzlicher easy-to-clean-Funktion

Es werden 26,63 g destilliertes GPTS mit 8,30 g TEOS und 0,11 g 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilan (FTS) 15 Minuten unter Rühren gemischt. Das resultierende Sol wird bei 20°C 4 Stunden lang mit 4,5 g 0,1 N HCl unter Rühren hydrolysiert und kondensiert. Darauf werden 52,10 g Isopropoxyethanol und 0,53 g Phosphorsäure zugegeben und es wird weitere 2 Stunden bei 20°C gerührt.

Beispiel 6: Herstellung einer Schicht mit dem Sol aus Beispiel 3 auf Glas

Das Sol aus Beispiel 3 wird mit 0,08 g Cyracure® UVI-6974 (Ciba-Geigy) und 0,02 g 1-Methylimidazol versetzt. Nach intensivem Rühren wird die Mischung filtriert und ist dann als Beschichtungslack einsetzbar. Glasscheiben (10 cm x 10 cm x 2 mm) werden vor der Beschichtung mit 2-Propanol gereinigt und an Luft getrocknet.

Der Beschichtungslack wird durch Schleuderbeschichtung definiert auf das Substrat aufgebracht. Die Schichtdicke wird über die Drehgeschwindigkeit des Substrats gesteuert.

Für die Aushärtung der Schicht wird ein UV/IR-Kombitrockner (von Firma Beltron) eingesetzt. Das verwendete Gerät verfügt über zwei Quecksilberdampflampen zur Bestrahlung mit UV-Licht, einen IR-Strahler, über dessen Leistung die Oberflächentemperatur geregelt werden kann, und ein Laufband, auf dem die Substrate unter dem UV/IR-Strahler mit definierter Geschwindigkeit vorbeigeführt werden können. Die Leistung der Quecksilberdampflampen beträgt jeweils 400 mW/cm².

Der IR-Strahler wird auf 120°C eingestellt, die Bandlaufgeschwindigkeit beträgt 2,6 m/Min. und die beschichteten Substrate werden insgesamt dreimal bei diesen Einstellungen vorbeigefahren.

Die letzte Stufe des Aushärtens besteht aus einer 15-minütigen thermischen Nachbehandlung bei 120°C in einem Umlufttrockenschrank.

Beispiel 7: Herstellung einer Schicht mit dem Sol aus Beispiel 3 auf Polycarbonat (PC)

Mit dem Beschichtungsmaterial aus Beispiel 3 werden Polycarbonat-Scheiben (10 cm x 10 cm x 2 mm; Vorbehandlung wie in Beispiel 6) nach dem Verfahren von Beispiel 6 beschichtet und ausgehärtet. Unterschiede: der IR-Strahler wird auf 100°C eingestellt und die letzte Stufe des Aushärtens besteht aus einer 30-minütigen thermischen Nachbehandlung bei 100°C in einem Umlufttrockenschrank.

Beispiel 8: Herstellung einer Schicht mit dem Sol aus Beispiel 3 auf Polymethylmethacrylat (PMMA)

Mit dem Beschichtungsmaterial aus Beispiel 3 werden Polymethylmethacrylat-Scheiben (10 cm x 10 cm x 2 mm; Vorbehandlung wie in Beispiel 6) nach dem Verfahren von Beispiel 6 beschichtet und ausgehärtet. Unterschiede: keine IR-Bestrahlung und die letzte Stufe des Aushärtens besteht aus einer 60-minütigen thermischen Nachbehandlung bei 80°C in einem Umlufttrockenschrank.

Beispiel 9: Herstellung einer Schicht mit dem Sol aus Beispiel 4 auf PC

Das Beschichtungsmaterial aus Beispiel 4 wird mit 0,72 g Cyracure® UVI-6974, 0,36 g 1-Methylimidazol und 10 g einer 0,02 gewichtsprozentigen Aluminiumtributoxyethanolat-Lösung in 2-Isopropoxyethanol versetzt und intensiv vermischt. Die notwendige Verdünnung wird durch Zugabe von 50 g 2-Isopropoxyethanol erreicht. Mit diesem Beschichtungsmaterial werden Polycarbonat-Scheiben (siehe Beispiel 7) nach dem Verfahren von Beispiel 7 beschichtet und ausgehärtet.

Unterschiede: die Substrate werden viermal bei einer Bandlaufgeschwindigkeit von 2 m/Min. vorbeigefahren und die letzte Stufe des Aushärtens besteht aus einer 60-minütigen thermischen Nachbehandlung bei 100°C in einem Umlufttrockenschrank.

Beispiel 10: Herstellung einer Schicht mit dem Sol aus Beispiel 4 auf PMMA

Es wird verfahren wie in Beispiel 9, jedoch ohne Verwendung des IR-Strahlers. Die letzte Stufe des Aushärtens besteht aus einer 60-minütigen thermischen Nachbehandlung bei 70°C in einem Umlufttrockenschrank.

Beispiel 11: Herstellung einer Schicht mit dem Sol aus Beispiel 5 auf PC

Das Beschichtungsmaterial gemäß Beispiel 5 wird gemäß Beispiel 8 mit Initiatoren versehen und nach dem in Beispiel 8 beschriebenen Verfahren ausgehärtet.

Eigenschaften der in den Beispielen 6 bis 11 hergestellten Schichten

Untersuchungsmethoden:

| | |
|---------------------------------|---|
| Brechwert: | Ellipsometrisch |
| Transmission (550 nm): | Spektroskopisch (einseitige Beschichtung der Substrate) |
| Reflexion (550 nm): | Spektroskopisch (unbeschichtete Rückseite der Substrate geschwärzt) |
| Haftung (Schicht auf Substrat): | Gitterschnitt und Klebebandtest gemäß DIN 53151 und DIN 58196 |

Die so erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

| Beispiel Nr. | Substratmaterial | Brechwert (550 nm) | Transmission [%] | Reflexion [%] | Haftung |
|--------------|------------------|--------------------|------------------|---------------|---------|
| 6 | Glas | 1,91 | 78,5 | 20 | 0/0 |
| 7 | PC | 1,91 | 81 | 19 | 0/0 |
| 8 | PMMA | 1,91 | 78,5 | 20 | 0/0 |
| 9 | PC | 1,47 | 91 | 8 | 0/0 |
| 10 | PMMA | 1,47 | 91 | 8 | 0/0 |
| 11 | PC | 1,44 | 95 | 2,5 | 0/0 |

Beispiel 12: Beschichtung von Kunststoffsubstraten

248,8 g (1 Mol) MPTS werden vorgelegt und unter Rühren mit 136,84 g (43 Gew.-% bezogen auf den Gesamt-Feststoffgehalt) AlOOH-Nanopulver (Sol P3, 15nm, Degussa) versetzt. Die Hydrolyse erfolgt durch langsame Zugabe von 36 g (2 Mol) deionisiertem Wasser und 2,5 h Kochen bei 100°C. Nach dem Abkühlen wird das Vorhydrolysat mit 282 g 1-Butanol auf einen Feststoffgehalt von 45% verdünnt und mit 3,5 g (0,5 Gew.-%) Byk®-306 als Verlaufsmittel versetzt. Zur UV-Polymerisation werden 5,46 g (3 Mol-% bezogen auf die anwesenden Doppelbindungen) Benzophenon als Photostarter zugesetzt. Die Applizierung des Beschichtungssystems auf diverse Kunststoffe erfolgt mittels Schleuderbeschichtung. Die Aushärtung der Schicht erfolgt durch 2-minütige UV-Bestrahlung mittels Quecksilberlampe.

Die Beschichtung zeigt gute Haftung (GT/TT = 0/0) ohne Substratvorbehandlung, z.B. auf PMMA. Die Kratzfestbeschichtung hat eine Abriebhärte von 11% nach 1000 Zyklen (Taber-Abraser, CS-10F, 500 g/Rolle).

Beispiel 13: Beschichtung von Kunststoffsubstraten

Das Verfahren von Beispiel 12 wird wiederholt, mit der Ausnahme, daß zusätzlich zu Benzophenon 1,05 g (1 Mol-%) Diethanolamin als Beschleuniger eingesetzt werden.

Die Beschichtung zeigt gute Haftung (GT/TT = 0/0) ohne Substratvorbehandlung, z.B. auf PMMA. Die Kratzfestbeschichtung hat eine Abriebhärte von 9% nach 1000 Zyklen (Taber-Abraser, CS-10F, 500 g/Rolle).

Beispiel 14: Beschichtung von Kunststoffsubstraten

248,8 g (1 Mol) MPTS werden vorgelegt und unter Rühren mit 99,52 g (31 Gew.-% bezogen auf den Gesamt-Feststoffgehalt) AlOOH-Nanopulver (Sol P3, 15nm, Degussa) versetzt. Die Hydrolyse erfolgt durch langsame Zugabe von 36 g (2 Mol) deionisiertem Wasser und 2,5 h Kochen bei 100°C. Nach dem Abkühlen wird das

Vorhydrolysat mit 49,5 g (15 Mol-%) TEGDMA und 3,9 g (0,5 Gew.-%) Byk®-306 als Verlaufsmittel versetzt und mit 343 g 1-Butanol auf einen Feststoffgehalt von 45% verdünnt. Zur UV-Polymerisation werden 0,6 g (2,5 Mol-% bezogen auf die anwesenden Doppelbindungen) Benzophenon als Photostarter zugesetzt. Die Applizierung des Beschichtungssystems auf diverse Kunststoffe erfolgt mittels Schleuderbeschichtung. Die Aushärtung der Schicht erfolgt durch 2-minütige UV-Bestrahlung mittels einer Quecksilberlampe.

Die Beschichtung zeigt gute Haftung (GT/TT = 0/0) ohne Substratvorbehandlung, auf z.B. PMMA. Die Kratzfestbeschichtung hat eine Abriebhärte von 15% nach 1000 Zyklen (Taber-Abraser, CS-10F, 500 g/Rolle). Durch das Dimethacrylat wird die Flexibilität und die Wasserstabilität der Beschichtung erhöht. (Einlagerung bei 65°C in deionisiertem Wasser > 14 Tage, ohne Dimethacrylat 7 Tage.)

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von nanostrukturierten Formkörpern und Schichten, umfassend die folgenden Stufen:
 - a) Bereitstellung einer nanoskaligen anorganischen Feststoffteilchen mit polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren organischen Oberflächengruppen enthaltenden fließfähigen Masse;
 - b1) Einbringen der Masse von Stufe a) in eine Form; oder
 - b2) Aufbringen der Masse von Stufe a) auf ein Substrat; und
 - c) Polymerisation und/oder Polykondensation der Oberflächengruppen der Feststoffteilchen unter Bildung eines gehärteten Formkörpers oder einer gehärteten Schicht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als zusätzliche Stufe eine thermische Nachbehandlung, vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 150°C, des Formkörpers bzw. der Schicht von Stufe c) umfaßt.
3. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als zusätzliche Stufe eine thermische Verdichtung des Formkörpers bzw. der Schicht bei einer Temperatur von mindestens 250°C, vorzugsweise mindestens 400°C, umfaßt.
4. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die nanoskaligen Teilchen aus solchen von Metallverbindungen, insbesondere Oxiden, Sulfiden, Seleniden und Telluriden von Metallen und Mischungen derselben, ausgewählt sind.
5. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die nanoskaligen Teilchen aus solchen von SiO₂, TiO₂, ZrO₂, ZnO, Ta₂O₅, SnO₂ und Al₂O₃ und Mischungen derselben ausgewählt sind.

6. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren Oberflächengruppen ausgewählt sind aus organischen Resten, die über eine (Meth)acryl-, Vinyl-, Allyl- oder Epoxygruppe verfügen.
7. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die in Stufe a) eingesetzten Feststoffteilchen durch Oberflächenmodifizierung von nanoskaligen Feststoffteilchen mit den entsprechenden Oberflächengruppen hergestellt wurden.
8. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die in Stufe a) eingesetzten Feststoffteilchen unter Verwendung mindestens einer Verbindung mit entsprechenden polymerisierbaren/polykondensierbaren Gruppen hergestellt werden.
9. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung der anorganischen Feststoffteilchen nach dem Sol-Gel-Verfahren erfolgt.
10. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganischen Feststoffteilchen von Stufe a) zusätzlich fluorierte Oberflächengruppen, vorzugsweise solche der Formel $R_f-CH_2-CH_2-$ worin R_f einen Perfluoralkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt, aufweisen.
11. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß Stufe c) in Anwesenheit von nicht an die Feststoffteilchen gebundenen polymerisierbaren und/oder polykondensierbaren monomeren oder oligomeren Spezies durchgeführt wird.
12. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß Stufe c) in Anwesenheit eines Thermostarters und/oder Photostarters durchgeführt wird.

13. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß Stufe c) eine photochemische Polymerisation/Polykondensation einschließt.
14. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Substrat von Stufe b2) um ein solches aus Kunststoff, Metall oder Glas handelt.
15. Nanostrukturierte Formkörper, erhältlich nach dem Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 13.
16. Verfahren zur Herstellung von hochkratzfesten nanostrukturierten Schichten auf Kunststoffsubstraten nach Anspruch 1, umfassend die folgenden Stufen:
 - a) Bereitstellen einer Dispersion von nanoskaligen Metalloxydteilchen in einem mindestens ein hydrolysierbares Silan mit polymerisierbarer/polykondensierbarer Gruppe umfassenden System in einer Konzentration von mindestens 15 Gew.-% und anschließende Vorhydrolyse des Silans;
 - b) Auftragen der Masse von Stufe a) auf ein Kunststoffsubstrat; und
 - c) photochemische Härtung der auf das Kunststoffsubstrat aufgetragenen Schicht.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Metalloxydteilchen um solche von Al_2O_3 , TiO_2 und/oder ZrO_2 handelt.
18. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 16 und 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Silan über eine Meth(acryl)gruppe, Vinylgruppe oder Allylgruppe verfügt.
19. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe a) die Metalloxydteilchen in einer Konzentration von mindestens 20 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 30 Gew.-%, eingesetzt werden.

20. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorhydrolyse von Stufe a) in Abwesenheit von separat zugegebenem organischen Lösungsmittel durchgeführt wird.
21. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 16 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß vor Durchführung von Stufe b) ein Photoinitiator zugesetzt wird.
22. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 16 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Kunststoffsubstrat ein solches aus Poly(meth)acrylaten, Polycarbonaten oder Polystyrol ist.
23. Mit einer nanostrukturierten Schicht versehenes Substrat, erhältlich nach dem Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 14 und 16 bis 22.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/02842

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C09D4/06 C08F283/12 C08G77/20 C04B26/02 C04B26/32
C08K3/00

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09D C08F C08G C04B C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X, P | DE 196 30 100 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH) 29 January 1998 see page 3, line 3 - page 4, line 48 see claims | 1, 4-6, 12 |
| X | DE 43 36 694 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ; STARCK H C GMBH CO KG (DE)) 4 May 1995 see column 5, line 52 - column 6, line 63 see column 7, line 38 - column 8, line 19 see column 8, line 57 - line 67 see claims 1, 15, 24 | 1 |
| Y | idem. | 2, 3 |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 August 1998

Date of mailing of the international search report

11/09/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bettels, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int lional Application No

PCT/EP 98/02842

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| Y | DE 195 40 623 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH) 7 May 1997 see the whole document, in particular : see examples 1,5 see claims 1,2,4-8 | 2,3 |
| Y | idem. | 1,4-9, 11-23 |
| Y | US 4 455 205 A (OLSON DANIEL R ET AL) 19 June 1984 see column 2, line 3 - column 4, line 36 see column 5, line 52 - column 6, line 36 see examples 1-4 see claim 1 | 1,4-9, 11-23 |
| A | SCHMIDT H: "Multifunctional inorganic-organic composite sol-gel coatings for glass surfaces" JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS, vol. 178, November 1994, page 302-312 XP004067786 see paragraphs 3.1-3.3 and figures 7,8,11. | 1-23 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/02842

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|---|--|
| DE 19630100 A | 29-01-1998 | AU 4116297 A WO 9804604 A | 20-02-1998 05-02-1998 |
| DE 4336694 A | 04-05-1995 | CA 2134180 A CN 1105918 A DE 59403718 D EP 0650945 A JP 7232965 A US 5590387 A | 28-04-1995 02-08-1995 18-09-1997 03-05-1995 05-09-1995 31-12-1996 |
| DE 19540623 A | 07-05-1997 | AU 7496096 A WO 9716479 A | 22-05-1997 09-05-1997 |
| US 4455205 A | 19-06-1984 | CA 1200340 A JP 1055307 B JP 1582216 C JP 58001756 A US 4491508 A | 04-02-1986 24-11-1989 11-10-1990 07-01-1983 01-01-1985 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/02842

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C09D4/06 C08F283/12 C08G77/20 C04B26/02 C04B26/32
C08K3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09D C08F C08G C04B C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X,P | DE 196 30 100 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH) 29. Januar 1998 siehe Seite 3, Zeile 3 - Seite 4, Zeile 48 siehe Ansprüche | 1,4-6,12 |
| X | DE 43 36 694 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ; STARCK H C GMBH CO KG (DE)) 4. Mai 1995 siehe Spalte 5, Zeile 52 - Spalte 6, Zeile 63 siehe Spalte 7, Zeile 38 - Spalte 8, Zeile 19 siehe Spalte 8, Zeile 57 - Zeile 67 siehe Ansprüche 1,15,24 | 1 |
| Y | idem. | 2,3 |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. August 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/09/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bettels, B

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| Y | DE 195 40 623 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH) 7. Mai 1997 siehe gesamtes Dokument, insbesondere: siehe Beispiele 1,5 siehe Ansprüche 1,2,4-8 | 2,3 |
| Y | idem. | 1,4-9, 11-23 |
| Y | --- US 4 455 205 A (OLSON DANIEL R ET AL) 19. Juni 1984 siehe Spalte 2, Zeile 3 - Spalte 4, Zeile 36 siehe Spalte 5, Zeile 52 - Spalte 6, Zeile 36 siehe Beispiele 1-4 siehe Anspruch 1 | 1,4-9, 11-23 |
| A | --- SCHMIDT H: "Multifunctional inorganic-organic composite sol-gel coatings for glass surfaces" JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS, Bd. 178, November 1994, Seite 302-312 XP004067786 siehe Abschnitte 3.1 - 3.3 sowie Abbildungen 7,8,11 ----- | 1-23 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/02842

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|---|--|
| DE 19630100 A | 29-01-1998 | AU 4116297 A WO 9804604 A | 20-02-1998 05-02-1998 |
| DE 4336694 A | 04-05-1995 | CA 2134180 A CN 1105918 A DE 59403718 D EP 0650945 A JP 7232965 A US 5590387 A | 28-04-1995 02-08-1995 18-09-1997 03-05-1995 05-09-1995 31-12-1996 |
| DE 19540623 A | 07-05-1997 | AU 7496096 A WO 9716479 A | 22-05-1997 09-05-1997 |
| US 4455205 A | 19-06-1984 | CA 1200340 A JP 1055307 B JP 1582216 C JP 58001756 A US 4491508 A | 04-02-1986 24-11-1989 11-10-1990 07-01-1983 01-01-1985 |

RECEIVED

JUN 18 2007

OIPE/JCWS